

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-247282

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

C08L 23/10  
C08L 23/10  
C08L 23/26  
C08L 23/26  
C08L 51/06  
C08L 53/00

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 04-341930

(71)Applicant : LUCKY CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1992

(72)Inventor : CHANG SOKKI  
SEO INN-SUK  
HONG DAE W

(30)Priority

Priority number : 91 9124290

Priority date : 24.12.1991

Priority country : KR

## (54) POLYOLEFINIC RESIN COMPOSITION HAVING SUPERIOR PAINTABILITY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyolefinic resin composition with superior paintability.

CONSTITUTION: The composition comprises: (a) 40-80 pts.wt. of a crystalline polypropylene resin; (b) 1-50 pts.wt. of a thermoplastic olefinic rubber prepared by dynamically crosslinking 10-70 pts.wt. of a crystalline polypropylene resin with 90-30 pts.wt. of an ethylene- $\alpha$ -olefin rubber; (c) 0.5-30 pts.wt. of a modified propylene resin grafted with a polar monomer which does not react but has a physical affinity with a modified ethylene copolymer or a modified ethylene copolymer rubber (d) below; and (d) 1-40 pts.wt., based on 100 pts.wt. of the total weight of the components (a), (b) and (c), of a modified ethylene copolymer or a modified ethylene copolymer rubber grafted with an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.05.1995

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2513975

[Date of registration] 30.04.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 07-18201

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.08.1995

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247282

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/10            | L C D | 7107-4 J |     |        |
|                          | L C M | 7107-4 J |     |        |
| 23/26                    | L C N | 7107-4 J |     |        |
|                          | L D A | 7107-4 J |     |        |
| 51/06                    | L L E | 7142-4 J |     |        |

審査請求 有 請求項の数11(全 12 頁) 最終頁に続く

|             |                     |         |   |
|-------------|---------------------|---------|---|
| (21)出願番号    | 特願平4-341930         | (71)出願人 | 591045002<br>株式会社ラッキー<br>大韓民国150-010ソウル、ヨンドンボク、<br>ヨイドドン20番       |
| (22)出願日     | 平成4年(1992)12月22日    | (72)発明者 | チャン・ソッキ<br>大韓民国デジョン、ユソング、ドリョンド<br>ン386-4番 ラッキー・アパートメン<br>ト・ビー-304 |
| (31)優先権主張番号 | 1 9 9 1 - 2 4 2 9 0 | (72)発明者 | ソ・インソク<br>大韓民国デジョン、ユソング、ドリョンド<br>ン386-4番 ラッキー・アパートメント<br>7-101    |
| (32)優先日     | 1991年12月24日         | (74)代理人 | 弁理士 青山 葆 (外1名)  |
| (33)優先権主張国  | 韓国 (K R)            |         | 最終頁に続く  |

(54)【発明の名称】 塗装性に優れるポリオレフィン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、塗装性に優れるポリオレフィン系樹脂組成物を提供するものである。

【構成】 (イ) 結晶性ポリプロピレン樹脂40ないし80重量部、(ロ) 結晶性ポリプロピレン樹脂10ないし70重量部と、エチレン- $\alpha$ -オレフィンゴム90ないし30重量部とを動的架橋させた熱可塑性オレフィン系ゴム1ないし50重量部、(ハ) 下記の変性エチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴム(ニ)とは反応しないが、物理的に親和性を有する極性単量体でグラフトさせた変性ポリプロピレン樹脂0.5ないし30重量部および(ニ)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフトさせた変性エチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴム1ないし40重量部(前記成分(イ)、(ロ)および(ハ)の総重量100重量部に対して)からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 結晶性ポリプロピレン樹脂40ないし80重量部、(ロ) 結晶性ポリプロピレン樹脂10ないし70重量部とエチレン- $\alpha$ -オレフィンゴム90ないし30重量部とを動的架橋して得た熱可塑性オレフィン系ゴム成分1ないし50重量部、(ハ)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性させたエチレン共重合体またはエチレン共重合体ゴムと反応しないが物理的親和性を有する極性単量体によりグラフトされた変性ポリプロピレン樹脂0.5ないし30重量部、および

(ニ) 前記の変性エチレン共重合体またはエチレン共重合体ゴム1ないし40重量部(前記成分(イ)、(ロ)および(ハ)の総重量100重量部に対して)からなることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 前記結晶性ポリプロピレン樹脂(イ)が、ポリプロピレン単重合体、エチレン-プロピレン-ブロックまたはランダム共重合体またはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 前記成分(ロ)がゲル含有量40ないし99%の架橋結合密度を有することを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記成分(ロ)の製造に用いられたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレンジエン三元共重合体ゴム、超低密度ポリエチレン、低密度直鎖ポリエチレン、ランダム低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エチルまたはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記成分(ハ)がアクリル酸-変性ポリプロピレンまたは無水マレイン酸-変性ポリプロピレンであることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項6】 前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体がマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルまたはメタクリル酸グリシ

ジルであることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項7】 前記変性エチレン共重合体(ニ)がエチレンアクリル酸共重合体、エチレンメタクリル酸共重合体であることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項8】 前記変性エチレン共重合体ゴム(ニ)のエチレン共重合体ゴムがエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体ゴム(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピ

レン-スチレンブロック共重合体ゴム(SEPS)であることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項9】 前記変性エチレン共重合体ゴム(ニ)が無水マレイン酸グラフト-スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体ゴム、無水マレイン酸グラフト-エチレン-プロピレン共重合体ゴムであることを特徴とする、請求項1または8記載の樹脂組成物。

【請求項10】 前記成分(イ)、(ロ)および(ハ)の総重量100重量部に対し40重量部以下の無機充填剤をさらに含んでいることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項11】 前記無機充填剤が炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、粘土、マイカ、ガラス繊維、炭素繊維、珪灰石またはカオリンであることを特徴とする、請求項10記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗装性に優れるポリオレフィン系樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、本発明は結晶性ポリプロピレン樹脂、熱可塑性オレフィン系ゴム成分、変性ポリプロピレン樹脂、変性エチレン共重合体又は変性エチレン共重合体ゴムを主成分とするポリオレフィン系樹脂組成物であって、塗装性に優れて、塗装時プライマーを適用する必要がない。

## 【0002】

【従来の技術および本発明が解決しようとする課題】オレフィン系樹脂は、既知のように成形性に優れるのみならず、耐熱性、耐溶剤性および耐薬品性に優れる。かかる特性のため、オレフィン系樹脂は近年、自動車の部品として広く応用されているが、分子内に極性基を有していないため、化学的にごく不活性の高分子物質であり、また、高結晶性のため、溶剤類に対する溶解度も著しく低いので塗装、接着などの工程において塗装性および接着性が劣っていた。一例として、オレフィン重合体または組成物により製造された自動車用バンパーの場合、従来には、ポリウレタン塗料により塗装していた。しかしながら、ポリウレタン塗料で塗装する場合には一般に成形物を予め電氣的処理法(たとえば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線または電子線の照射処理法)、機械的粗面化法、火炎処理法および酸素またはオゾン処理法などの表面処理法により予備処理が行われる。そのために、これらの表面の処理方法は、別の処理装置が必要であるのみならず、処理するのに時間がかかるという問題点がある。したがって、現実には、成形物(たとえば、バンパー)にプライマーを塗布し、そのうえにポリウレタン塗料を塗装する。しかしながら、この方法また追加経費および生産するのに時間がかかるので、これを解決するための方法を得るために不断に努力してきた。

【0003】前記の問題点を解決するための一環とし

て、オレフィン系樹脂にゴム物質および／または充填剤極性基を含有したエチレン共重合体とを添加するか（W O 88/07 564）、またはオレフィン系樹脂或いはその成形物に極性基を含有した化合物などを用いて過酸化存在下でグラフトさせる方法（J P 01 236 214/E P 312 664）などが提案されているが、前者の方法は塗装性の改善の観点から見るとその効果が微弱で、後者のグラフト方法は乾燥工程と単量体の分散およびグラフトによる多数の作業上の要件によって連続生産に不利な欠点を有している。このために、ポリオレフィン組成物の種々の特性が、大きく損傷されず、80ないし100℃で行われる塗装工程において市販の塗料で塗装することができるポリオレフィン系組成物の開発に対する必要性が続いて要求されていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】したがって本発明者らは通常の塗料（たとえば、ポリウレタン塗料）に対して塗装性および接着性に優れるポリオレフィン系組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、複雑な表面処理やプライマーを使用することなく塗膜の密着強度を著しく改善して塗装性に優れており、機械的物性の損傷がなく、衝撃強度および弾性復元力が非常に優れる組成物を開発するに至った。具体的に（イ）結晶性ポリオレフィン樹脂；（ロ）ポリプロピレン樹脂とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとを動的架橋によって得られた熱可塑性オレフィン系ゴム；（ハ）変性エチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴムと物理的に親和性を有する極性不飽和単量体でグラフトさせた変性ポリプロピレン樹脂；および（ニ）塗料組成物との強い結合力を有する官能基を含有する不飽和単量体で変性させたエチレン共重合体またはエチレン共重合体ゴムを含むポリエチレン系樹脂組成物を発見するに至った。

【0005】本発明によれば、前記ポリオレフィン樹脂組成物は成形物の表層にエチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴムを残留させて、成形品表面に均一な塗膜密着性を与えることができる。すなわち、本発明は、（イ）結晶性ポリプロピレン樹脂40ないし80重量部、（ロ）結晶性ポリプロピレン樹脂10ないし70重量部とエチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム90ないし30重量部とを動的架橋した熱可塑性オレフィン系ゴム1ないし50重量部、（ハ）下記変性ポリエチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴム成分（ニ）と反応しないが物理的に親和性を有する極性単量体をグラフトさせた変性ポリプロピレン樹脂0.5ないし30重量部、および（ニ）前記成分（イ）、（ロ）および（ハ）の含量100重量部に対して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸或いはその誘導体で変性させたエチレン共重合体またはエチレン共重合体ゴム1ないし40重量部からなることを特徴とする、塗装時接着性増強用プライマーを適用せず、塗膜の塗装性を改善し、保持するポリオレフィン系樹脂

組成物に関する。

【0006】本発明に用いる結晶性ポリプロピレン（イ）はポリプロピレン単重合体または $\alpha$ -オレフィン単量体と共重合されたブロック共重合体またはランダム共重合体として、アイソタクチック（isotactic）またはシンジオタクチック（syndiotactic）構造により結晶性を有しておりポリプロピレン単重合体およびエチレンプロピレンブロックまたはランダム共重合体が広く用いられていた。また、エチレン含有量が20%以下である結晶性エチレンポリプロピレン共重合体を用いることもでき、前記成分などの混合物を用いることもできる。 $\alpha$ -オレフィン単量体としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン、1-ヘキセンなどが用いられる。ポリプロピレン樹脂は230℃で2160gの荷重下で測定した場合、熔融指数（MI）が0.1ないし100g/10分であるものが適当であり、さらに望ましくは0.5ないし80g/10分であり、最も望ましくは1.0ないし60g/10分である。熱可塑性オレフィン系ゴム（ロ）は架橋結合されたゴム粒子の相構造内部へ前記成分（ニ）が導入されないように固定の相構造を有しており、また、射出成形加工などで起こることができる剪断力に対して必要な弾性復元力に十分な架橋密度を有することが望ましい。

【0007】本発明の熱可塑性オレフィン系ゴム（ロ）は公知のようにエチレンプロピレン共重合体ゴムまたはエチレンプロピレン非共役ジエン三元共重合体ゴムなどの架橋性ゴムと結晶性ポリプロピレンなどの非架橋性成分とを一定な剪断力下で有機過酸化化物、硫黄またはフェノール系樹脂、望ましくは有機過酸化化物などの架橋剤により180℃ないし250℃程度の高温で熔融混練させて製造できる。生成された熱可塑性オレフィン系ゴムの架橋密度が40ないし99%のゲル含有量を示すことが望ましく、さらに望ましくは、70ないし98%のゲル含有量を示すことである。ゲルの含有量はシクロヘキサニに溶解されない固形物含有量の測定により決定できるが、引張破断強度および伸率の増加程度によって間接的に評価することもできる。成分（ロ）の製造に前記成分（イ）のポリプロピレンを用いることができる。成分（ロ）に用いられるエチレン- $\alpha$ -オレフィンゴムは非定形であるか結晶化度が極めて低いものを用いるのが望ましく、架橋結合および熔融過程に弾性を保持することができ、成形後にも続いて弾性を示して衝撃強度、復元力などの諸般物性を維持するのが望ましい。オレフィン系ゴムは有機過酸化化物により架橋反応を生じさせる非共役ジエンを含んでいるものが望ましいが、たとえば、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチルリデンノルボネンなどの非共役ジエンが架橋密度調節およびポリプロピレンおよびその他の不飽和単量体とのグラフト反応を可能にする。

【0008】前記のエチレン共重合体ゴム以外にも、たとえば、ランダム低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニルまたはエチレンアクリル酸エチルなど架橋性重合体を含む他の架橋性ゴムを用いることができる。しかしながら、架橋性ゴムは成分(二)と相溶性を示し、かつ熔融状態で弾性を保持することが出来るのが望ましい。かかる特性から、架橋可能なゴム成分であるスチレンブタジエンブロック共重合体(SBC)、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体(SEPS)などを用いることができ、本発明の目的に外れない限りこれらの1種以上の混合物も用いることができる。

前記成分(ロ)の製造を容易にするために、または特性を調節するためにプロセスオイルとか充填剤を添加することもでき、エチレン系重合体を混合して成分(ロ)の架橋度や熔融状態についての弾性などを調節することができる。本発明では米国特許第4829125号に記述されているブレンド方法を用いて耐熱性および弾性復元力に優れた熱可塑性弾性重合体(ロ)を製造して用いる。具体的に熱可塑性オレフィン系ゴム(ロ)は結晶性ポリプロピレン10ないし70重量部とエチレン- $\alpha$ -オレフィンゴム90ないし30重量部を動的架橋させて製造することができる。この成分(ロ)は目的によって単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0009】続いて、本発明に用いた成分(ハ)は、前記成分(二)の極性基と反応しないが物理的親和性を有する極性不飽和単量体をグラフトさせたポリプロピレンであり、その例としてはアクリル酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどが挙げられる。変性ポリプロピレンは不飽和極性単量体を有機過酸化物などのラジカル開始剤でグラフトさせることによって製造できる。前記極性単量体はグラフト反応条件に応じてポリプロピレン分子鎖の中間部や末端部でグラフトさせることができる。ポリプロピレンのグラフト反応は不飽和カルボン酸またはその無水物、たとえば、アクリル酸およびマレイン酸無水物などを用いる方法が工業的に利用され、たとえば、アクリル酸含有量が0.01ないし10重量部範囲でグラフトされたアクリル酸-グラフトポリプロピレンが市場で入手し得る。1、3-ビス(1-ブチル)ペルオキシイソプロピレンベンゼンのような有機過酸化物は過剰用いるとポリプロピレン樹脂を過剰分解して分子量が降下し得るので適量用いるべきであり、グラフト反応は重合反応器および圧出器またはバンバリーニードラーなどの装置を用いて行うことができる。前記グラフト反応に使用できるポリプロピレンはまた前記成分(イ)の結晶性ポリプロピレン樹脂を含むことができる。前記グラフト反応に使用できる不飽和極性単量体としては、不飽和カルボン酸であるマレイン

酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられ、その誘導体としては無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、マレイミドなどが挙げられる。

【0010】本発明に用いる成分(ハ)は単独または2種以上を混合して用いられる。使用の際注意すべきであることは、成分(二)の変性エチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴムにある官能基と反応性のある極性単量体で変性させたポリプロピレンの使用を避けなければならないが、というのは塗料成分との反応に必要な官能基を消耗させるか生成物の粘度を高めることができるためである。また、成分(二)として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体のような不飽和単量体で変性させたエチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴムなどを用いることができる。前記成分(二)はエチレン重合体を不飽和極性単量体を公知のグラフト共重合によって共重合させるか、グラフトすることによって製造することができる。このグラフト反応は有機過酸化物のようなラジカル開始剤の存在の下で行う。その他に塗料成分と強い結合力を有することができる官能基、たとえば、アルコール、第3級アミン、エポキシ誘導体などを有するエチレン共重合体またはエチレン共重合体ゴムを成分(二)として用いることもできる。変性エチレン共重合体としては、現在、市販されているものとして、エチレンアクリル酸共重合体、エチレンメタクリル酸共重合体などがある。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトさせて製造することができるエチレン共重合体ゴムとしては、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム( $\alpha$ -オレフィン単量体としてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどが用いられる)、水素化されたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体ゴム(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体ゴム(SEPS)などを用いることができる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体は、たとえば、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸およびその酸無水物、エステル、アミド、イミドなどの誘導体、具体例としては、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリルアミド、マレイミドなどが用いられる。前記単量体などは単独または2種以上共に用いることができる。とくにカルボン酸や無水マレイン酸を用いるのが望ましい。

【0011】現在、市販の代表的な変性エチレン共重合体ゴムとしては、無水マレイン酸-グラフトエチレン-プロピレン共重合体ゴム、無水マレイン酸-グラフトスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体ゴムなどがある。その他にも80ないし120℃で柔軟性が発揮できるか洗浄溶剤、シンナーおよび塗料溶剤により膨潤などの特性が発揮でき、架橋構造を保持しているエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムと相溶性があり、塗

装組物と相互作用ができる官能基を含んでいる成分であれば使用できる。前記変性エチレン共重合体または変性エチレン共重合体ゴム(ニ)は、本発明の目的により、通常のエチレン共重合体と混合して用いることもできる。本発明の組成物には前記樹脂成分以外にも、経費低減、耐熱性、表面構造の改善のために充填剤または補強材を含有させることができる。本発明に用いられる無機物充填剤は炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、粘土、マイカ、ガラス繊維、炭素繊維、珪灰石、カオリンなどが挙げられ、前記成分(イ)、(ロ)および(ハ)の総合100重量部に対し40重量部以下を用いることがよい。

【0012】本発明の組成物には必要に応じて各種添加剤、たとえば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、耐候安定剤、滑剤および顔料など一般に公知の添加剤を適切に選んで添加することもできる。前記の各成分などは各々別にドライブレンディング後に、共に混練する。混練はバンバリミキサー、コーニーダー(corkneader)、ロールミル、一軸または二軸圧出器、ブラレンダーなどを用いて通常180ないし260℃範囲、望ましくは190℃ないし240℃の温度で行なうことができる。得られた組成物は、ポリオレフィンの成形に一般に用いられている射出成形法、圧出成形法、吹込成形法などの成形法により成形し得る。上述のように本発明の成形品はオレフィン系樹脂により製造された成形品を通常の塗料で塗装する場合に通常必要な前処理および/またはプライマーを使用することなく印刷性、塗装性および接着性も良好である。また、本発明の新規組成物は弾性復元力、耐熱性、耐衝撃性、伸び率、成形性などの機械的特性に優れる。

【0013】次の実施例および比較例により本発明を説明し、実施例および比較例により製造した組成物の物性を下記の試験条件および方法により測定した。

1. 引張強度: ASTM D-638
2. 屈曲弾性率: ASTM D-790
3. ノッチ付アイゾッド衝撃強度: ASTM D-256 (ノッチ部: 1/8インチ)
4. 塗膜剥離強度(I): 試験片10mm×10mmに100の方眼の目盛りを剃刀の刃で引いてセロハンテープを完全に密着させた後セロハンテープの先端を試験片の垂直方向(90°)に引張った時の剥離しない部分の数値
5. 塗膜剥離強度(II): 試験片の表面上の長さに沿って1cmの塗膜を形成後180°角度で塗膜を引っ張った時の測定値(g/cm)

【0014】本発明において用いた各成分および略字は、下記の通りである。

PP: ポリプロピレン; エチレン含有量8%, MI (230℃, 2160g) = 8g/10分

PP-1: プレブレンド用ポリプロピレン; エチレン含

有量8%, MI (230℃, 2160g) = 2.5g/10分

PP-2: ポリプロピレン; エチレン含有量およびMIがPP-1と同じ

TPE-70E: EPDM/PP-1のブレブレンドとPP-2を有機過酸化物存在下剪断応力下で動的硬化させて製造した熱可塑性オレフィン系弾性体; EPDM含有量=70重量%

EPDM: エチレン-プロピレン-エチルリデン ノルボネン三元共重合体ゴム; エチレン/プロピレン含有量比=65/35, ML1+8 (127℃) = 55, よう素価=10

有機過酸化物: パーカドックス (Perkadox) 14-40 (アクゾ・ケミカル); 40/60の1, 3-ビス(t-ブチル) ペルオキシ イソプロピレンベンゼン/CaCO<sub>3</sub>

架橋剤: ヘルカリンク (Perkalink) 301-50 (アクゾ・ケミカル); 50/50のトリアリルイソシアヌレート/シリカ

20 EAA-1: エチレン-アクリル酸 ランダム共重合体; MI (190℃, 2160g) = 300g/10分, アクリル酸含有量=20重量%

EAA-2: エチレン-アクリル酸ランダム共重合体; MI (190℃, 2160g) = 12g/10分, アクリル酸含有量=9.5重量%

EMAA: エチレン-メタクリル酸 ランダム共重合体; MI (190℃, 2160g) = 25g/10分, メタアクリル酸含有量=10重量% MAH-g-EP R: 無水マレイン酸グラフトエチレン-プロピレンゴム; MI (230℃, 10,000g) = 7.8g/10分, 無水マレイン酸含有量=1.5重量% (Exxelor VA1806, エクソン・ケミカル社)

MAH-g-SEBS: 無水マレイン酸-グラフトスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体; MI (230℃, 10,000g) = 40g/10分, 無水マレイン酸含有量=2.0重量% (クラトン (Kraton) FG1901X, シェル社)

AA-g-PP: アクリル酸-グラフトポリプロピレン; MI (230℃, 2160g) = 12g/10分, アクリル酸含有量=6重量%

#### 【0015】実施例1

熱可塑性オレフィン系ゴムをまず製造するためにブレブレンド方法を用いた。70重量部のEPDMと10重量部のPP-1を180℃に予熱したバンバリーニーダーで10分間混合した後ベレットを得た。80重量部のブレブレンド、EPDM/PP-1ベレットをPP-2 20重量部、有機過酸化物(パーカドックス14-40) 0.8重量部および架橋剤(パーカリンク301-50) 0.3重量部とドライブレンディングした後、バ

ダー(Buss MDK/E-46)で圧出してペレットを得た(以下TPE-70Eと称する)。結晶性ポリプロピレン(PP)50重量部、TPE-70E40重量部、アクリル酸変性ポリエチレン(EAA-1)5重量部およびアクリル酸変性ポリプロピレン(AA-g-PP)10重量部をコーニャーで圧出してペレットに製造した。得たペレットを200℃で射出成形器を用いてASTMに伴う多様な物性測定用試験片に成形した。各種物性はASTMにより測定し、また得た平板試験片(80mm×80mm×3mm)をトリクロロエチレン

(80mm×80mm×3mm)をトリクロロエチレン

蒸気処理(70℃、1分)により洗浄した後、そのうゑにポリオールとイソシアネートの2液形ウレタン系塗料を50±10μm厚さで塗布して80℃で30分間乾燥した後3日間放置して塗膜剥離試験を行い、それらの結果を表1に示した。

【0016】実施例2ないし10

実施例1においてEAA-1、EAA-2およびAA-g-PPの含有量を表1に示したように変化させた以外は実施例1と同様に実施し、その物性測定試験を行い、その結果を表1に示した。

【0017】実施例11ないし14

実施例1においてTPE-70、EAA-1とPP-g-AAの含有量を表1に示すように変化させた以外は実施例1と同様に実施し、その物性測定の結果を表1に示した。

【0018】実施例15および16

実施例1においてEAA-1、EAA-2、AA-g-PPの含有量を表1に示すように変化させ、滑石20重量部を添加した以外は実施例1と同様に実施し、その物性測定の結果を表1に示した。

【0019】実施例17ないし21

EAA-1およびEAA-2の代わりに表3に示した量のEMAAを用い、AA-g-PPの含有量を表3に示すように変化させ、滑石20重量部を添加したのを除い

て実施例1と同様に実施し、その物性測定の結果を表3に示した。

【0020】実施例22ないし27

EAA-1およびEAA-2の代わりにMAH-g-SEBSおよびMAH-g-EPRを表4に示したように用い、TPE-70EおよびAA-g-TPの含有量を表4のように変化させ、滑石20重量部を添加したのを除いて実施例1と同じように実施し、その物性測定の結果を表4に示した。

10 【0021】比較例1ないし5

EAA-1およびEAA-2の含有量を表2のように変化させたのを除いては実施例1と同様に実施してEAA-1、EAA-2、滑石およびAA-g-PPの添加効果を観察し、その結果を表2に示した。

【0022】比較例6ないし8

TPE-70Eの代わりにEPDMを用いてEPDMに対するEAA-1、EAA-2およびAA-g-PPの添加効果を観察しており、その結果を表2に示した。

【0023】比較例9ないし11

20 EMAAの含有量を表3に示すように減量させ、またTPE-70Eの代わりにEPDMを用いたのを除いて実施例17ないし21と同様に実施してEMAA、AA-g-PPの添加効果およびTPE-70Eの代わりにEPDMを用いた効果を観察し、その結果を表3に示した。

【0024】比較例12および13

30 MAH-g-SEBSとMAH-g-EPRの含有量を表4に示すように減少させるのを除いて実施例22ないし27と同様に実施し、MAH-g-SEBSおよびMAH-g-EPRの減量効果を観察しており、その結果を表4に示した。

【0025】

【表1】

表 1

|   | 実施例 1                         | 実施例 2                          | 実施例 3                          | 実施例 4                         | 実施例 5                          | 実施例 6                         | 実施例 7                          | 実施例 8                          |
|---|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| TPZ-70S<br>EAA-1<br>EAA-2<br>AA-8-PP<br>PP<br>滑・石 | 40<br>5<br>-<br>10<br>50<br>- | 40<br>10<br>-<br>10<br>50<br>- | 40<br>20<br>-<br>10<br>50<br>- | 40<br>10<br>-<br>2<br>58<br>- | 40<br>10<br>-<br>20<br>40<br>- | 40<br>-<br>5<br>10<br>50<br>- | 40<br>-<br>10<br>10<br>50<br>- | 40<br>-<br>20<br>10<br>50<br>- |
| 引張強度 (降伏点) Kg/cm <sup>2</sup>                     | 168                           | 157                            | 140                            | 154                           | 162                            | 170                           | 161                            | 143                            |
| 屈曲弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )                       | 7000                          | 6200                           | 4800                           | 5900                          | 6700                           | 7200                          | 6400                           | 5000                           |
| ノッチ付<br>アイゾッド<br>衝撃強度<br>(Kg・Cm/Cm)               | ND*                           | ND                             | ND                             | ND                            | ND                             | ND                            | ND                             | ND                             |
| 常 温<br>- 10℃                                      | ND                            | ND                             | ND                             | ND                            | ND                             | ND                            | ND                             | ND                             |
| 塗膜剥離強度 (I)  | 100/100                       | 100/100                        | 100/100                        | 100/100                       | 100/100                        | 100/100                       | 100/100                        | 100/100                        |
| 塗膜剥離強度 (II)<br>(g/cm)                             | 660                           | 980                            | 1150                           | 630                           | 1060                           | 520                           | 810                            | 1060                           |

\* NDは破裂 NBは破裂しないのを意味する。



表 1 ( 続 )

|  | 実施例 9   | 実施例 10  | 実施例 11  | 実施例 12  | 実施例 13  | 実施例 14  | 実施例 15  | 実施例 16  |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| TPE-70E  | 40      | 40      | 10      | 10      | 10      | 10      | 40      | 40      |
| EAA-1  | -       | -       | 20      | 30      | 20      | 20      | 10      | 10      |
| EAA-2  | 10      | 10      | -       | -       | -       | -       | -       | -       |
| AA-g-PP  | 2       | 20      | 10      | 10      | 15      | 20      | 2       | 10      |
| PP   | 58      | 40      | 80      | 80      | 75      | 70      | 58      | 50      |
| 滑石   | -       | -       | -       | -       | -       | -       | 20      | 20      |
| 引張強度 (降伏点) $\text{Kg}/\text{cm}^2$                                 | 155     | 164     | 183     | 175     | 185     | 188     | 150     | 155     |
| 屈曲弾性率 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )                                  | 6200    | 6900    | 8900    | 7700    | 9100    | 9400    | 9100    | 9500    |
| アイソップ<br>ノッチ付<br>衝撃強度<br>( $\text{Kg} \cdot \text{Cm}/\text{Cm}$ ) | NB      | ND      | ND      | NB      | NB      | NB      | NB      | NB      |
|  | NB      | ND      | 10      | 15      | 10      | 8       | 18      | 15      |
| 塗膜剝離強度 (I)   | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| 塗膜剝離強度 (II)<br>( $\text{g}/\text{cm}$ )                            | 520     | 840     | 430     | 520     | 580     | 690     | 710     | 1060    |

表2

|                                     | 比較例1  | 比較例2   | 比較例3  | 比較例4  | 比較例5  | 比較例6  | 比較例7  | 比較例8  |
|-------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| EPDM                                | -     | -      | -     | -     | -     | 30    | 30    | 30    |
| TPE-70X                             | 40    | 40     | 40    | 40    | 40    | -     | -     | -     |
| ΣAA-1                               | -     | 10     | 0.5   | -     | -     | 10    | 10    | -     |
| ΣAA-2                               | -     | -      | -     | 0.5   | -     | -     | -     | 10    |
| AA-g-PP                             | -     | 0.1    | 10    | 10    | 10    | -     | 10    | 10    |
| PP                                  | 60    | 59.9   | 50    | 50    | 50    | 70    | 60    | 60    |
| 滑石                                  | -     | -      | -     | -     | 20    | -     | -     | -     |
| 引張強度 (降伏点) Kg/cm <sup>2</sup>       | 171   | 153    | 175   | 176   | 168   | 150   | 155   | 156   |
| 引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )          | 7300  | 6000   | 7600  | 7600  | 10200 | 6000  | 6300  | 6500  |
| ノッチ付<br>アイソッド<br>衝撃強度<br>(Kg・Cm/Cm) | NB    | NB     | NB    | NB    | NB    | NB    | NB    | NB    |
| 常温<br>-10℃                          | NB    | NB     | NB    | NB    | 15    | NB    | NB    | NB    |
| 塗膜剝離強度 (I)                          | 0/100 | 35/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 | 0/100 |
| 塗膜剝離強度 (II)                         | 0     | 180    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| (g/cm)                              |       |        |       |       |       |       |       |       |

表3

|                                     | 実施例17   | 実施例18   | 実施例19   | 実施例20   | 実施例21   | 比較例9   | 比較例10 | 比較例11 |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|-------|
| TPE-70E                             | 40      | 40      | 40      | 40      | 40      | 40     | 40    | -     |
| EMAA                                | 10      | 20      | 10      | 10      | 10      | 10     | 0.5   | 10    |
| AA-g-PP                             | 10      | 10      | 2       | 20      | 10      | 0.1    | 10    | 10    |
| PP                                  | 50      | 50      | 58      | 40      | 50      | 59.9   | 50    | 60    |
| 滑石                                  | -       | -       | -       | -       | 20      | -      | -     | -     |
| EPDM                                | -       | -       | -       | -       | -       | -      | -     | 30    |
| 引張強度 (降伏点) Kg/cm <sup>2</sup>       | 160     | 142     | 155     | 164     | 176     | 158    | 177   | 156   |
| 屈曲弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )         | 6300    | 5000    | 6100    | 6900    | 9700    | 6200   | 7700  | 6500  |
| ノッチ付<br>アイソッド<br>衝撃強度<br>(Kg·Cm/Cm) | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND     | ND    | ND    |
|                                     | ND      | ND      | ND      | ND      | 17      | ND     | ND    | ND    |
| 常温                                  |         |         |         |         |         |        |       |       |
| -10℃                                |         |         |         |         |         |        |       |       |
| 塗膜剥離強度 (I)                          | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 30/100 | 0/100 | 0/100 |
| 塗膜剥離強度 (II)<br>(g/Cm)               | 880     | 1100    | 580     | 950     | 990     | 160    | 0     | 0     |

【表5】

表 4

|                                     | 実施例 2 2 | 実施例 2 3 | 実施例 2 4 | 実施例 2 5 | 実施例 2 6 | 実施例 2 7 | 比較例 1 2 | 比較例 1 3 |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| TPE - 70E                           | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      |
| MAH-g-SEBS                          | 10      | 20      | 10      | 10      | -       | 10      | 0.5     | -       |
| MAH-g-EPR                           | -       | -       | -       | -       | 20      | -       | -       | 0.5     |
| AA-g-PP                             | 10      | 10      | 2       | 20      | 10      | 10      | 10      | 10      |
| PP                                  | 60      | 60      | 58      | 40      | 60      | 60      | 60      | 60      |
| 滑石                                  | -       | -       | -       | -       | -       | 20      | -       | -       |
| 引張強度 (降伏点) Kg/cm <sup>2</sup>       | 170     | 160     | 167     | 174     | 160     | 165     | 178     | 177     |
| 屈曲弾性率 (Kg/Cm <sup>2</sup> )         | 7300    | 6200    | 7000    | 7800    | 6000    | 10000   | 8200    | 8000    |
| ノッチ付<br>アイソッド<br>衝撃強度<br>(Kg・Cm/Cm) | NB      | NB      | NB      | NB      | NB      | NB      | NB      | NB      |
| 常 温<br>- 30℃                        | NB      | NB      | NB      | NB      | NB      | 10      | 18      | 21      |
| 塗膜剥離強度 (I)                          | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 0/100   | 0/100   |
| 塗膜剥離強度 (II)<br>(g/cm)               | 900     | 1150    | 680     | 1000    | 900     | 1000    | 0       | 0       |

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 53/00識別記号  
LLY 片内整理番号  
7142-4J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ホン・デホワン  
大韓民国デジョン、ユソング、ドリョンド  
ン386-4番 ラッキー・アパートメン  
ト・エイ-102

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**